

## ORGANIC EL ELEMENT

**Patent number:** JP2000252074  
**Publication date:** 2000-09-14  
**Inventor:** ARAI MICHIO  
**Applicant:** TDK CORP  
**Classification:**  
 - **international:** H01L51/50; H01L51/52; H05B33/12; H05B33/14;  
 H05B33/22; H05B33/26; H01L51/50; H05B33/12;  
 H05B33/14; H05B33/22; H05B33/26; (IPC1-7):  
 H05B33/22; H05B33/14; H05B33/26  
 - **european:** H01L51/50J; H01L51/50E; H01L51/50J2  
**Application number:** JP19990024022 19990201  
**Priority number(s):** JP19990024022 19990201; JP19980377477 19981229

Also published as:

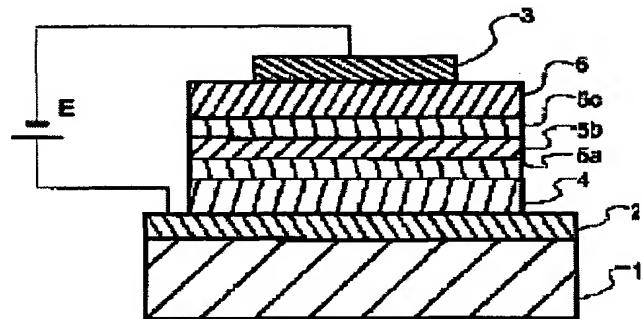
- EP1017117 (A)
- US6166488 (A)
- EP1017117 (A)

[Report a data error](#)

### Abstract of JP2000252074

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic EL element having performance equal to or superior to the conventional element using an organic material, long life, weather resistance, stability, high efficiency, and low price.

**SOLUTION:** The organic EL element has a substrate 1; a hole injection electrode 2 and a cathode 3 formed on the substrate 1; and a luminescent layer arranged between these electrodes and containing at least an organic material; an inorganic electron injection transport layer 6 between the luminescent layer and the cathode 3; an inorganic insulating hole injection transport layer 4 between the luminescent layer and the hole injection layer; and the inorganic insulating electron injection transport layer 6 contains rubidium oxide as a main component and one or more oxides selected from several oxides, the inorganic insulating hole injection transport layer 4 contains an oxide and/or oxides of silicon and/or germanium as a main component, and when an average composition of the main component is represented by  $(\text{Si}_1-x\text{Ge}_x)\text{O}_y$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $1.7 \leq y \leq 1.99$ , and the luminescent layer has a layer containing a dopant in a layer formed with a host material.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-252074

(P 2 0 0 0 - 2 5 2 0 7 4 A)

(43)公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/22

識別記号

F I

テーマコード (参考)

33/14

H05B 33/22

A 3K007

33/26

C

33/14

A

33/26

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願平11-24022

(71)出願人 000003067

(22)出願日 平成11年2月1日(1999.2.1)

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(31)優先権主張番号 特願平10-377477

(72)発明者 荒井 三千男

(32)優先日 平成10年12月29日(1998.12.29)

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

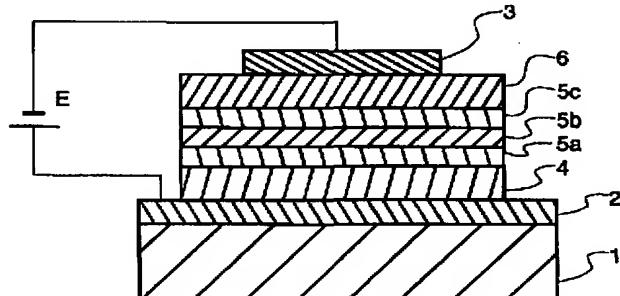
F ターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB06 AB18 BB01  
BB04 BB06 CA00 CA01 CA02  
CA04 CB01 DA00 DA01 DB03  
EB00 FA01 FA02 FA03

(54)【発明の名称】有機EL素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】従来の有機物質を用いた素子と同等かそれ以上の性能を有し、長寿命、耐候性、安定性等を持ち、高効率で、安価な有機EL素子を実現する。

【解決手段】基板1と、この基板上に形成されたホール注入電極2と陰電極3と、少なくともこれらの電極間に有機物質を含有する発光層とを有し、この発光層と陰電極との間には無機電子注入輸送層を、発光層とホール注入電極との間には無機絶縁性ホール注入輸送層4を有し、無機絶縁性電子注入輸送層6は、主成分として酸化ルビジウム及び外いくつかの酸化物から選択される1種以上の酸化物を含有し、無機絶縁性ホール注入輸送層は、シリコン及び/又はゲルマニウムの酸化物を主成分とし、主成分の平均組成を、 $(Si_{1-x}Ge_x)O_y$ としたとき、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $1.7 \leq y \leq 1.99$ であり、発光層は、ホスト物質により形成された層にはドーパントを含有する層を有する有機EL素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板上に形成されたホール注入電極と陰電極と、少なくともこれらの電極間に設けられた有機物質を含有する発光層とを有し、この発光層と陰電極との間には、無機電子注入輸送層を有し、前記発光層とホール注入電極との間には無機絶縁性ホール注入輸送層を有し、

前記無機絶縁性電子注入輸送層は、主成分として酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、酸化ルビジウム、酸化カリウム、酸化ナトリウム、および酸化セシウムから選択される1種または2種以上の酸化物を含有し、

前記無機絶縁性ホール注入輸送層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、主成分の平均組成を、

( $S_{1-x}Ge_xO_y$ )<sub>0.5</sub>と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$1.7 \leq y \leq 1.99$$

であり、

前記発光層は、前記無機絶縁性電子注入輸送層および/または無機絶縁性ホール注入輸送層と接する側に、ホスト物質により形成された層を有し、このホスト物質により形成された層の少なくとも一部にはドーパントを含むする層を有する有機EL素子。

【請求項2】 前記発光層の膜厚は、ホスト物質により形成された層が5~50nmであって、ドーパントを含むする層が5~100nmである請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記無機絶縁性ホール注入輸送層は、さらに安定剤として酸化シリコン、および/または酸化ゲルマニウムを含有する請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記陰電極は、Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, PdおよびNiから選択される1種または2種以上の金属元素により形成されている請求項1~3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 前記無機絶縁性ホール注入層はCu, Fe, Ni, Ru, SnおよびAuのいずれか1種以上を10at%以下含有する請求項1~4のいずれかの有機EL素子。

【請求項6】 前記無機絶縁性電子注入輸送層は、各構成成分が全成分に対して、

主成分: 80~99 mol%

安定剤: 1~20 mol%

含有する請求項2~5のいずれかの有機EL素子。

【請求項7】 前記無機絶縁性電子注入輸送層の膜厚は、0.1~2nmである請求項1~6のいずれかの有機EL素子。

【請求項8】 前記無機絶縁性ホール注入輸送層の膜厚が0.1~5nmである請求項1~7のいずれかの有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL(電界発光)素子に関し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる無機/有機接合構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に有機EL素子は、ガラス基板上にITOなどの透明電極を形成し、その上に有機アミン系のホール輸送層、電子導電性を示しかつ強い発光を示すたとえばAlq<sub>3</sub>材からなる有機発光層を積層し、さらに、MgAgなどの仕事関数の小さい電極を形成した構造の基本素子としている。

【0003】これまでに報告されている素子構造としては、ホール注入電極及び電子注入電極の間に1層または複数層の有機化合物層が挟まれた構造となっており、有機化合物層としては、2層構造あるいは3層構造がある。

【0004】2層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層が形成された構造または、ホール注入電極と電子注入電極の間に発光層と電子輸送層が形成された構造がある。3層構造の例としては、ホール注入電極と電子注入電極の間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造がある。また、単一層に全ての役割を持たせた单層構造も高分子や混合系で報告されている。

【0005】図3および図4に、有機EL素子の代表的な構造を示す。図3では基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15が形成されている。この場合、発光層15は、電子輸送層の機能も果たしている。図4では、基板11上に設けられたホール注入電極12と電子注入電極13の間に有機化合物であるホール輸送層14と発光層15と電子輸送層16が形成されている。

【0006】これら有機EL素子においては、共通して、信頼性が問題となっている。すなわち、有機EL素子は、原理的にホール注入電極と、電子注入電極とを有し、これら電極間から効率よくホール・電子を注入輸送するための有機層を必要とする。しかしながら、これらの材料は、製造時にダメージを受けやすく、電極との親和性にも問題がある。また、電子注入用の電子注入電極に仕事関数の低い金属を用いる必要がある。そのため、材料としてMgAg、AlLiなどを用いらざるを得ない。しかし、これらの材料は酸化し易く、安定性に欠け、有機EL素子の寿命を律したり、信頼性の問題を招く大きな要因となっている。さらに、有機薄膜の劣化もLED(発光ダイオード)、LD(レーザーダイオード)に較べると著しく大きいという問題を有している。

【0007】また、有機材料は比較的高価なものが多く

く、低コストの有機EL素子応用製品を提供するためには、その一部の構成膜を安価な無機材料で置き換えることのメリットは大きい。

【0008】このような問題を解決するために、有機材料と無機半導体材料のそれぞれのメリットを利用する方法が考えられている。すなわち、有機ホール輸送層を無機p型半導体に置き換えた有機／無機半導体接合である。このような検討は、特許第2636341号、特開平2-139893号公報、特開平2-207488号公報、特開平6-119973号公報で検討されているが、発光特性や基本素子の信頼性で素子従来の有機ELを越える特性を得ることが不可能であった。

【0009】本発明者らは、このような点に鑑み、特願平10-303350号、特願平10-350762号において、それぞれ酸化物を用いた無機絶縁性電子注入輸送層、無機絶縁性ホール注入輸送層を提案し、これらを用いることにより良好な特性と、長寿命を備えた素子を実現するに至った。

【0010】しかし、上記無機絶縁性電子注入輸送層、無機絶縁性ホール注入輸送層を用いても、これら無機層と有機層（発光層）との界面で、有機層の劣化現象が生じ、素子寿命を長期間維持することが困難な場合があった。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機－無機界面の劣化現象に強く、従来の有機物質を用いたホール注入輸送層や、電子注入輸送層を有する素子と同等かそれ以上の性能を有し、長寿命で、耐候性を備え、安定性が高く、高効率で、しかも安価な有機EL素子を実現することである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の構成により達成される。

(1) 基板と、この基板上に形成されたホール注入電極と陰電極と、少なくともこれらの電極間に設けられた有機物質を含有する発光層とを有し、この発光層と陰電極との間には、無機電子注入輸送層を有し、前記発光層とホール注入電極との間には無機絶縁性ホール注入輸送層を有し、前記無機絶縁性電子注入輸送層は、主成分として酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、酸化ルビジウム、酸化カリウム、酸化ナトリウム、および酸化セシウムから選択される1種または2種以上の酸化物を含有し、前記無機絶縁性ホール注入輸送層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、主成分の平均組成を、 $(S_{i-x}Ge_x)O$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$1.7 \leq y \leq 1.99$$

であり、前記発光層は、前記無機絶縁性電子注入輸送層および／または無機絶縁性ホール注入輸送層と接する側

に、ホスト物質により形成された層を有し、このホスト物質により形成された層の少なくとも一部にはドーパントを含有する層を有する有機EL素子。

(2) 前記発光層の膜厚は、ホスト物質により形成された層が5～50nmであって、ドーパントを含有する層が5～100nmである上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記無機絶縁性ホール注入輸送層は、さらに安定剤として酸化シリコン、および／または酸化ゲルマニウムを含有する上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記陰電極は、Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, PdおよびNiから選択される1種または2種以上の金属元素により形成されている上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) 前記無機絶縁性ホール注入層はCu、Fe、Ni、Ru、SnおよびAuのいずれか1種以上を10at%以下含有する上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記無機絶縁性電子注入輸送層は、各構成成分が全成分に対して、

主成分：80～99mol%

安定剤：1～20mol%

含有する上記(2)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(7) 前記無機絶縁性電子注入輸送層の膜厚は、0.1～2nmである上記(1)～(6)のいずれかの有機EL素子。

(8) 前記無機絶縁性ホール注入輸送層の膜厚が0.1～5nmである上記(1)～(7)のいずれかの有機EL素子。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、基板と、この基板上に形成されたホール注入電極と陰電極と、少なくともこれらの電極間に設けられた有機物質を含有する発光層とを有し、この発光層と陰電極との間には、無機絶縁性電子注入輸送層を有し、前記発光層とホール注入電極との間には無機絶縁性ホール注入輸送層を有し、前記無機絶縁性電子注入輸送層は、主成分として酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、酸化ルビジウム、酸化カリウム、酸化ナトリウム、および酸化セシウムから選択される1種または2種以上の酸化物を含有し、前記無機絶縁性ホール注入輸送層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、主成分の平均組成を、 $(Si_xGe_{1-x})O$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$1.7 \leq y \leq 1.99$$

であり、前記発光層は、前記無機絶縁性電子注入輸送層および／または無機絶縁性ホール注入輸送層と接する側に、ホスト物質により形成された層を有し、この物質に

より形成されている層の少なくとも一部にはドーパントを含有する層を有するものである。

【0014】このように、有機発光層の無機絶縁性電子注入輸送層および／または無機絶縁性ホール注入輸送層と接する部分に、ホスト物質により形成された層を有し、このホスト物質により形成されている層のいずれかの位置に前記ホスト物質とドーパントとを含有する層を有することにより、発光の中心となるドーパントを有する層の駆動時における電気的ダメージを少なくすることができ、素子の長寿命化を図ることができる。

【0015】また、発光層を2層または3層構造とし、その一方または中間の層に発光中心となるドーパントを有する層を形成することにより、発光中心の位置を光学的に最適な位置に調整することができる。発光中心となるドーパントを含有する層は、無機絶縁性電子注入輸送層側または無機絶縁性ホール注入輸送層側のいずれかの側に配置するか、ホスト物質を含有する層に挟まるるようにその中間の任意の位置に形成、配置される。ドーパントを含有する層を、無機絶縁性電子注入輸送層側または無機絶縁性ホール注入輸送層側のいずれか一方の側に配置する場合、リーク電流の発生が少なくなる方に配置するとよい。この場合、通常、ホスト物質を含有する層が、界面での、有機層の劣化やダメージなどが生じやすい側に形成される。ホスト物質を含有する層は、通常、ホスト物質のみを含有する。

【0016】また、無機材料からなる無機絶縁性電子注入輸送層、無機絶縁性ホール注入輸送層を設け、これらの間に発光層を配置することで、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。すなわち、発光層と電子注入層、ホール注入輸送層との界面での物性が安定し、製造が容易になる。また、従来の有機ホール注入層、有機電子注入層を有する素子と同等かそれ以上の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。

【0017】発光層は、各無機物層と接する部分に形成され、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物であるホスト物質により形成され、発光材料としてこのホスト物質のみを有する層と、前記ホスト物質に加え、ドーパントを含有する層との2層または3層構造である。

【0018】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0019】発光層のホスト物質により形成される層の膜厚は、形成方法によっても異なるが、好ましくは5～50nm程度、特に10～20nmである。これらの層に挟まれたドーパントを含有する層の膜厚は、好ましくは5～100nm程度、特に20～80nmである。発光層全体の膜厚としては、好ましくは10～200nm程度である。

【0020】ドーパントを含有する層は、発光物質の蛍光波長、つまり発光波長により、無機絶縁性電子注入輸送層側か、無機絶縁性ホール注入輸送層側のいずれかに近い位置に形成してもよい。すなわち、ドーパントを有する層の基板に対する垂直位置を、発光波長により、光取りだしのために最適な位置となるよう、発光層中で調整することができる。この場合、ホスト物質により形成される層の膜厚は、上記範囲内であればよい。

【0021】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報（特願平6-110569号）に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報（特願平6-114456号）に記載のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0022】それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～1.0wt%、さらには0.1～5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0023】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0024】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ{f}-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、

トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロル-8-キノリノラタルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0025】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(II)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)

ト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0026】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってよい。

【0027】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0028】発光層は電子輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0029】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させ、ドーパントを含有する層とすることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~2.0wt%、さらには0.1~1.5wt%とすることが好ましい。

【0030】混合層では、キャリアのホッピング伝導バスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体

のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0031】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送性化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送性化合物であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0032】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0033】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送性化合物であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0034】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物／電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に20/80~80/20程度となるようとする。

【0035】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特には5~50nmとすることが好ましい。

【0036】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0037】また、ホール注入輸送性化合物は、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載

されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン: TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0038】電子注入輸送性化合物としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、二トロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。発光層は、電子輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。

【0039】発光層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0040】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10^-4Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0041】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0042】無機絶縁性ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、無機絶縁性電子注入輸送層は、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0043】すなわち、無機絶縁性電子注入輸送層を、上記主成分等により構成することにより、特別に電子注入機能を有する電極を形成する必要がなく、比較的安定

性が高く、導電率の良好な金属電極を用いることができる。そして、無機絶縁性電子注入輸送層の電子注入輸送効率が向上すると共に、素子の寿命が延びることになる。また、無機絶縁性ホール注入輸送層の主成分である酸化物を酸素ニアとし、酸素空位を生成させることにより、ホール注入電極から発光層側の有機層へ効率よくホールを注入することができる。しかも、有機層からホール注入電極への電子の移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。

【0044】無機絶縁性電子注入輸送層は、主成分として酸化リチウム ( $L_i, O$ )、酸化ルビジウム ( $R_b, O$ )、酸化カリウム ( $K, O$ )、酸化ナトリウム ( $Na, O$ )、酸化セシウム ( $Cs, O$ )、酸化ストロンチウム ( $Sr, O$ )、酸化マグネシウム ( $Mg, O$ )、および酸化カルシウム ( $Ca, O$ ) の1種または2種以上を含有する。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよく、2種以上を用いる場合の混合比は任意である。また、これらのなかでは酸化ストロンチウムが最も好ましく、次いで酸化マグネシウム、酸化カルシウム、さらに酸化リチウム ( $L_i, O$ ) の順で好ましく、次いで酸化ルビジウム ( $R_b, O$ )、次いで酸化カリウム ( $K, O$ )、および酸化ナトリウム ( $Na, O$ ) が好ましい。これらを混合して用いる場合には、これらのなかで酸化ストロンチウムが40 mol%以上、または酸化リチウムと酸化ルビジウムの総計が40 mol%以上、特に50 mol%以上含有されていることが好ましい。

【0045】無機絶縁性電子注入輸送層は、好ましくは安定剤として酸化シリコン ( $SiO_2$ )、および/または酸化ゲルマニウム ( $GeO_2$ ) を含有する。これらはいずれか一方を用いてもよいし、両者を混合して用いてもよく、その際の混合比は任意である。

【0046】上記の各酸化物は、通常、化学量論的組成 (stoichiometric composition) で存在するが、これから多少偏倚し、非化学量論的組成 (non-stoichiometry) となっていてもよい。

【0047】また、本発明の無機絶縁性電子注入輸送層は、好ましくは上記各構成成分が全成分に対して、 $Sr, O$ 、 $Mg, O$ 、 $Ca, O$ 、 $L_i, O$ 、 $R_b, O$ 、 $K, O$ 、 $Na, O$ 、 $Cs, O$ 、 $SiO_2$ 、 $GeO_2$ に換算して、  
主成分: 80~99 mol%、より好ましくは90~95 mol%、

安定剤: 1~20 mol%、より好ましくは 5~10 mol%、

含有する。

【0048】無機絶縁性電子注入輸送層の膜厚としては、好ましくは0.1~2 nm、より好ましくは0.3~0.8 nmである。

【0049】無機絶縁性ホール注入層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物を主成分とする。

【0050】また、主成分の平均組成、好ましくはラザフォード後方散乱により得られる主成分の平均組成を、  
( $Si_{1-x} Ge_x O$ ) と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$1.7 \leq y \leq 1.99$$

である。

【0051】このように、無機絶縁性ホール注入輸送層の主成分である酸化物を上記組成範囲とすることにより、ホール注入電極から発光層側の有機層へ効率よくホールを注入することができる。しかも、有機層からホール注入電極への電子の移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができ。また、ホール注入輸送を目的としているため、逆バイアスをかけると発光しない。特に、時分割駆動方式など、高い発光輝度が要求されるディスプレイに効果的に応用でき、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。本発明の有機EL素子は、従来の有機ホール注入層を有する素子と同等の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。

【0052】酸素の含有量を表すyは、上記組成範囲となっていればよく、1.7以上であって1.99以下である。yがこれより大きても、yがこれより小さくてもホール注入能が低下し、輝度が低下してくる。また、好ましくは1.85以上であって1.98以下である。

【0053】無機絶縁性ホール注入輸送層は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でもよい。これらの組成比を表すxは、 $0 \leq x \leq 1$ である。また、好ましくはxは0.4以下、より好ましくは0.3以下、特に0.2以下であることが好ましい。

【0054】あるいは、xは好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、特に0.8以上であってもよい。

【0055】上記酸素の含有量は、ラザフォード後方散乱により得られた膜中の平均組成であるが、これと同等な精度を有する測定方法であれば上記測定法に限定されるものではない。

【0056】無機絶縁性ホール注入輸送層は、好ましくはさらにCu、Fe、Ni、Ru、SnおよびAuのいずれか1種以上を含有する。中でも、Cu、Ni、Sn、特にNiを含有することが好ましい。これらの元素の含有量は好ましくは10 at%以下、より好ましくは0.05~10 at%、さらには0.1~10 at%、特に0.5~5 at%である。含有量がこれを超えるとホール注入機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量が上記範囲内であることが好ましい。

【0057】無機絶縁性ホール注入輸送層には、他に、不純物として、スパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を好ましくは合計10at%以下、より好ましくは0.01~2wt%、特に0.05~1.5wt%程度含有していてもよい。これらの元素は1種でも2種以上を含有していてもよく、これらを2種以上用いる場合の混合比は任意である。

【0058】これらの元素はスパッタガスとして使用され、無機絶縁性ホール注入輸送層成膜時に混入する。これらの元素の含有量が多くなるとトラップ効果が極端に低下し、所望の性能が得られない。

【0059】スパッタガスの含有量は、成膜時の圧力と、スパッタガスと酸素の流量比、成膜レート等により、特に成膜時の圧力で決められる。スパッタガスの含有量を上記範囲とするためには、高真空側で成膜した方が好ましく、具体的には、1Pa以下、特に0.1~1Paの範囲が好ましい。

【0060】なお、ホール注入層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくともよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。この場合は、有機層(発光層)界面側が酸素プアであることが好ましい。

【0061】無機絶縁性ホール注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0062】無機絶縁性ホール注入輸送層の膜厚としては、特に制限はないが、0.05~10nm、特に1~5nm程度が好ましい。ホール注入層がこれより薄くても厚くとも、ホール注入を十分には行えなくなってくる。

【0063】上記の無機絶縁性電子注入輸送層、無機絶縁性ホール注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、EB蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが可能であるが、スパッタ法が好ましい。

【0064】無機絶縁性電子注入輸送層、無機絶縁性ホール注入層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1~1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。また、必要によりN<sub>2</sub>を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO<sub>2</sub>を1~99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。ターゲットとしては上記酸化物を用い、1元または多元スパッタとすればよい。

【0065】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DC反応性スパッタ法等が使用できるが、特にRFスパッタが好ましい。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1~10W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レートは0.5~10nm/min、特に1~5nm/minの範囲が好ましい。成膜時の基板温度としては、室温(25°C)~150°C程度である。

【0066】また、反応性スパッタを行ってもよく、反応性ガスとしては、窒素を混入する場合、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O等が挙げられ、炭素を混入する場合、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CO等が挙げられる。これらの反応性ガスは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0067】本発明の有機EL素子は、無機絶縁性ホール注入輸送層、無機絶縁性電子注入輸送層を設けることにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、従来問題のあった無機材料である電極との接続性も良好になる。このため、リーケ電流の発生やダーツスポットの発生を抑えることができる。

【0068】無機絶縁性電子注入輸送層の上(発光層と反対側：所謂逆積層のときには下側になる)には、陰電極を有する。陰電極は、下記の無機絶縁性電子注入輸送層との組み合わせでは、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、特に限定される必要はなく、通常の金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、PdおよびNi、特にAl、Agから選択される1種または2種等の金属元素が好ましい。

【0069】これら陰電極薄膜の厚さは、電子を無機絶縁性電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50~500nm程度とすればよい。なお、陰電極側から発光光を取り出す場合には、膜厚は50~300nm程度が好ましい。

【0070】本発明の有機EL素子は、下記無機絶縁性電子注入輸送層との組み合わせにおいて、陰電極として上記金属元素を用いることが好ましいが、必要に応じて下記のものを用いてもよい。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg·Mg(Ag:0.1~50at%)、Al·Li(Li:0.01~14at%)、In·Mg(Mg:50~80at%)、Al·Ca(Ca:0.01~20at%)等が挙げられる。

【0071】上記陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500nm程度とすればよい。陰電極の上には、さらに補助電極(保護電極)を設けてもよい。

【0072】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するた

め、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100～500nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダーカスポットの成長速度が速くなってしまう等といった弊害が生じてくる。

【0073】補助電極は、組み合わせる陰電極の材質により最適な材質を選択して用いればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればA1等の低抵抗の金属を用いればよく、封止性を重視する場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

【0074】陰電極と補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500nm程度とすればよい。

【0075】ホール注入電極材料は、ホール注入層へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(In<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主成分としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In<sub>x</sub>O<sub>y</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1～20wt%、さらには5～12wt%が好ましい。また、IZOでのIn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>に対するZnOの混合比は、通常、12～32wt%程度である。

【0076】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)を含有しててもよい。酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)の含有量は、ITOに対するSiO<sub>2</sub>のmol比で0.5～10%程度が好ましい。SiO<sub>2</sub>を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0077】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、特に60%以上、さらには70%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0078】電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0079】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1／ホール注入電極2／無機絶縁性ホール注入輸送層4／第1のホスト物質により形成された層5a／ドーパントを有する層5b／第2のホスト物質により形成された層5c／無機絶縁性電子注入輸送層6／

陰電極3とが順次積層された構成とする。また、図2に示すように、基板1／陰電極3／無機絶縁性電子注入輸送層6／第1のホスト物質により形成された層5a／ドーパントを有する層5b／第2のホスト物質により形成された層5c／無機絶縁性ホール注入輸送層4／ホール注入電極2とが順次積層された構成(逆積層)としてもよい。また、これらの構成の中から第1のホスト物質により形成された層5aまたは第2のホスト物質により形成された層5cのいずれかがないものであってもよい。

10 図1, 2において、ホール注入電極2と陰電極3の間に駆動電源Eが接続されている。

【0080】これらの積層構成は、素子に求められる性能や使用目的などにより、適宜最適な構成を選択したり、必要な変更を加えて使用することができる。

【0081】素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar, He, N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特には1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0082】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミニノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0083】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスピーブ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスピーブ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1～20μm、より好ましくは1～10μm、特に2～8μmが好ましい。このような直径のものは、粒長100μm以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

【0084】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合の好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2～8μmの範囲が好ましい。

【0085】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01～30wt%、より好ましくは0.1～5wt%である。

【0086】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0087】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、通常光取り出し側となるため、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0088】さらに、本発明素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレーにすることができる。

【0089】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0090】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0091】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0092】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0093】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0094】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0095】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷

等で微細なバターニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極（ITO、IZO等）の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0096】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0097】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2～30V程度とされる。

#### 【0098】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例1>ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。次いで、この基板をスパッタ装置の基板ホルダーに固定し、ITO酸化物ターゲットを用いDCマグネットロンスパッタリング法により、ITOホール注入電極層を形成した。

【0099】ITOが成膜された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、スパッタ装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。

【0100】次いで、ターゲットにSiO<sub>2</sub>を用い、無機絶縁性ホール注入輸送層を1nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはArに対しO<sub>2</sub>を5%混入して用いた、基板温度25℃、成膜レート1nm/min、動作圧力0.5Pa、投入電力5W/cm<sup>2</sup>とした。成膜したホール注入層の組成は、SiO<sub>2</sub>であった。

【0101】さらに、減圧を保ったまま、真空蒸着装置に移し、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を、蒸着速度0.2nm/secとして、40nmの厚さに蒸着し、ホスト物質により形成された層(発光層)とした。

【0102】さらに、減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)と、ルブレン40とを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして、A1q3に対してルブレンを5体積%ドープし、40nmの厚さに蒸着し、ドーパントを含有する層(発光層)とした。

【0103】さらに、減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を、蒸着速度0.2nm/secとして、40nmの厚さに蒸着し、ホスト物質により形成された層(発光層)とした。

【0104】さらに、減圧を保ったまま、スパッタ装置に移し、原料として酸化ストロンチウム(SrO)、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)を、全成分に対しそれぞれ、

S r O : 8 0 mol%

L i , O : 1 0 mol%

S i O<sub>2</sub> : 1 0 mol%

となるように混合したターゲットを用い、無機絶縁性電子注入輸送層を0.8nmの膜厚に成膜した。このときの成膜条件として、基板温度25℃、スパッタガスAr、成膜レート1nm/min、動作圧力0.5Pa、投入電力5W/cm<sup>2</sup>とした。このとき、初めにスパッタガスをAr:100%として100SCCM供給しながら無機絶縁性電子注入輸送層を0.4nmの膜厚に成膜し、続けてAr/O<sub>2</sub>:1/1として100SCCM供給しながら無機絶縁性電子注入輸送層を0.4nmの膜厚に成膜した。

【0105】さらに、減圧を保ったまま、A1を20nmの厚さに蒸着して陰電極とした。

【0106】最後にガラス封止して有機EL素子を得た。また、比較サンプルとして、発光層を3層構造とせず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)と、ルブレンとを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして、A1q3に対してルブレンを5体積%ドープし、40nmの厚さに蒸着し、発光層とした以外上記と同様にして有機EL素子を作製した。

【0107】得られた各サンプルについて、加速試験として、100mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で、寿命特性を調べた。発光層を単一層とした以外全く同様の比較サンプルの輝度半減時間は、100時間以下であった。これに対して本発明サンプルは、150時間以上経過しても半減しなかった。

【0108】<実施例2>実施例1において、無機絶縁性電子注入輸送層の主成分、安定剤を、それぞれ、SrOからMgO、CaO、またはこれらの混合酸化物に、Li<sub>2</sub>OからK<sub>2</sub>O、Rb<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、またはこれらの混合酸化物に、SiO<sub>2</sub>からGeO<sub>2</sub>、またはSiO<sub>2</sub>とGeO<sub>2</sub>の混合酸化物に代えたところほぼ同様な結果が得られた。また、陰電極構成材料を、AlからAg、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、Pd、Ni、またはこれらの合金としても同様であった。

【0109】<実施例3>実施例1において、無機絶縁性ホール注入輸送層を成膜する際に、ターゲットの組成をSiO<sub>2</sub>とし、スパッタガスのO<sub>2</sub>流量を変えてArに対する混合比を5%とし、その組成をSiO<sub>1.5</sub>とした他は実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、寿命特性を評価したところほぼ同様の結果が得られた。

【0110】また、ターゲットの組成をSiO<sub>2</sub>とし、スパッタガスのO<sub>2</sub>流量を変えてArに対する混合比を30%とし、その組成をSiO<sub>1.5</sub>としたもの、ターゲットの組成をGeO<sub>2</sub>とし、スパッタガスのO<sub>2</sub>流量を変えてArに対する混合比を30%とし、その組成をGeO<sub>1.5</sub>としたもの、ターゲットの組成をSi<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>

とし、スパッタガスのO<sub>2</sub>流量を変えてArに対する混合比を10%とし、その組成をSi<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub>としたものもそれぞれ同様にして有機EL素子を作製し、評価したところほぼ同様の結果が得られた。

【0111】<実施例4>実施例1において、無機絶縁性ホール注入輸送層を成膜する際に、ターゲットにSiO<sub>2</sub>にNi:3at%添加したもの用い、1nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr:50scm、O<sub>2</sub>:5scmで、基板温度25℃、成膜レート1nm/min、動作圧力:0.5Pa、投入電力:5W/cm<sup>2</sup>とした。

成膜された無機絶縁性ホール注入輸送層の組成は、SiO<sub>1.5</sub>にNiを2.5at%含有するものであった。そのほかは実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子を実施例1と同様にして評価したところ、実施例1とほぼ同様な結果が得られた。

【0112】また、上記において、無機絶縁性ホール注入輸送層の組成を、SiO<sub>1.5</sub>にNiを2.5at%含有するものから、GeO<sub>2</sub>にNiを2.5at%含有するもの、Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub>にNiを2.5at%含有するものに代えても同様であった。

【0113】また、Niの代わりに同量のSn、Cuを含有させてもほぼ同等の寿命が得られた。また、Niの代わりにFe、Ru、Auを含有させても同様の効果が得られた。

#### 【0114】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、有機-無機界面の劣化現象に強く、従来の有機物質を用いたホール注入輸送層や、電子注入輸送層を有する素子と同等かそれ以上の性能を有し、長寿命で、耐候性を備え、安定性が高く、高効率で、しかも安価な有機EL素子を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の構成例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の構成例を示す概略断面図である。

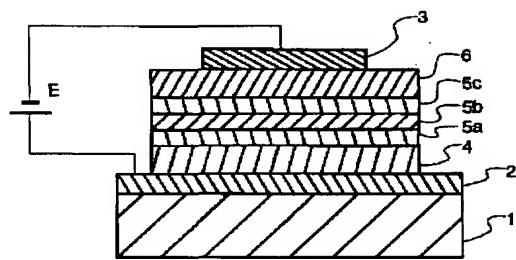
【図3】従来の有機EL素子の構成例を示す概略断面図である。

【図4】従来の有機EL素子の他の構成例を示す概略断面図である。

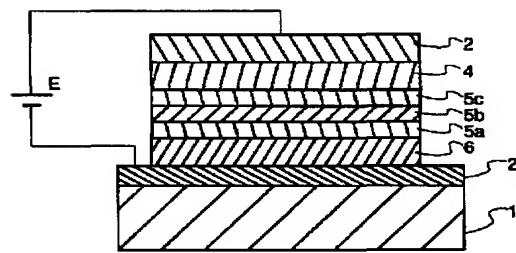
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極
- 3 陰電極
- 4 無機絶縁性ホール注入輸送層
- 5 a 第1のホスト物質により形成された層
- 5 b ドーパントを有する層
- 5 c 第2のホスト物質により形成された層
- 6 無機絶縁性電子注入輸送層

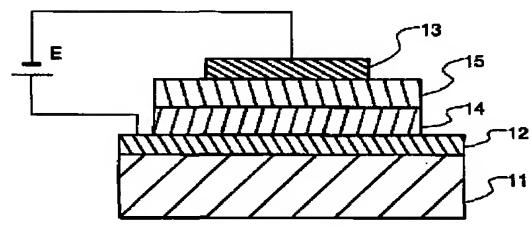
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

